

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP04/014671

International filing date: 23 December 2004 (23.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 103 61 519.9  
Filing date: 23 December 2003 (23.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 22 February 2005 (22.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND****Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 103 61 519.9

**Anmeldetag:** 23. Dezember 2003


**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft, 67063 Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff

**IPC:** C 01 B 7/04

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 20. Januar 2005  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

  
H015

## Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff

## Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff in Gegenwart eines Festbettkatalysators.

Das von Deacon 1868 entwickelte Verfahren der katalytischen Chlorwasserstoffoxidation mit Sauerstoff in einer exothermen Gleichgewichtsreaktion steht am Anfang der  
10 technischen Chlorchemie. Durch die Chloralkalielektrolyse wurde das Deacon-Verfahren stark in den Hintergrund gedrängt, die nahezu gesamte Produktion von Chlor erfolgte durch Elektrolyse wässriger Kochsalzlösungen.

Die Attraktivität des Deacon-Verfahrens nimmt jedoch in jüngerer Zeit wieder zu, da  
15 der weltweite Chlorbedarf stärker als die Nachfrage nach Natronlauge wächst. Dieser Entwicklung kommt das Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Oxidation von Chlorwasserstoff entgegen, das von der Natronlaugeherstellung entkoppelt ist. Darüber hinaus fällt Chlorwasserstoff in großen Mengen beispielsweise bei Phosgenierungsreaktionen, etwa bei der Isocyanat-Herstellung, als Koppelprodukt an. Der bei der Iso-  
20 cyanat-Herstellung gebildete Chlorwasserstoff wird überwiegend in der Oxichlorierung von Ethylen zu 1,2-Dichlorethan eingesetzt, das zu Vinylchlorid und weiter zu PVC verarbeitet wird. Beispiele für weitere Verfahren, bei denen Chlorwasserstoff anfällt, sind die Vinylchlorid-Herstellung, die Polycarbonat-Herstellung oder das PVC-Recycling.

25 Die Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor ist eine Gleichgewichtsreaktion. Die Lage des Gleichgewichts verschiebt sich mit zunehmender Temperatur zu Ungunsten des gewünschten Endproduktes. Es ist daher vorteilhaft, Katalysatoren mit möglichst hoher Aktivität einzusetzen, die die Reaktion bei niedrigerer Temperatur ablaufen lassen.  
30 Derartige Katalysatoren sind insbesondere Katalysatoren auf Basis von Kupfer oder auf der Basis von Ruthenium, beispielsweise die in DE-A 197 48 299 beschriebenen geträgerten Katalysatoren mit der Aktivmasse Rutheniumoxid oder Rutheniummisch-oxid, wobei der Gehalt an Rutheniumoxid 0,1 bis 20 Gew.-% und der mittlere Teilchen-  
35 durchmesser von Rutheniumoxid 1,0 bis 10,0 nm beträgt. Weitere geträgerte Katalysatoren auf Basis von Ruthenium sind aus DE-A 197 34 412 bekannt: Rutheniumchloridkatalysatoren, die mindestens eine der Verbindungen Titanoxid und Zirkoniumoxid enthalten, Ruthenium-Carbonyl-Komplexe, Rutheniumsalze anorganischer Säuren, Ruthenium-Nitrosyl-Komplexe, Ruthenium-Amin-Komplexe, Rutheniumkomplexe organischer Amine oder Ruthenium-Acetylacetonat-Komplexe. Zusätzlich zu Ruthenium  
40 kann auch Gold in der Katalysator-Aktivmasse enthalten sein.

Ein bekanntes technisches Problem bei Gasphasenoxidationen, vorliegend der Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor, ist die Bildung von Hot-Spots, das heißt von lokalen Überhitzungen, die zur Zerstörung des Katalysator- und Kontaktrohrmaterials führen können. Um die Bildung von Hot-Spots zu reduzieren bzw. zu verhindern, wurde daher in WO 01/60743 vorgeschlagen, Katalysatorfüllungen einzusetzen, die in unterschiedlichen Bereichen der Kontaktrohre jeweils unterschiedliche Aktivität aufweisen, das heißt Katalysatoren mit an das Temperaturprofil der Reaktion angepasster Aktivität. Ein ähnliches Ergebnis soll durch gezielte Verdünnung der Katalysatorschüttung mit Inertmaterial erreicht werden.

In den Hot-Spot-Bereichen, insbesondere bei Temperaturen ab 400°C, wird der Ruthenium-haltige Katalysator geschädigt, insbesondere durch Bildung flüchtiger Rutheniumoxide.

Demgegenüber war es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasstrom in Gegenwart eines Festbettreaktors in großtechnischem Maßstab zur Verfügung zu stellen, das eine effektive Wärmeabführung gewährleistet und trotz des hochkorrosiven Reaktionsgemisches eine ausreichende Standzeit aufweist. Darüber hinaus soll die Hot-Spot-Problematik ohne bzw. mit einer geringeren Abstufung der Katalysatoraktivität bzw. ohne Verdünnung des Katalysators sowie die Katalysator-Schädigung als Folge der Hot-Spot-Bildung gemindert oder vermieden werden.

In einer Ausgestaltung war es Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum An- und/oder Abfahren des Reaktors zur Herstellung von Chlor durch Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff zur Verfügung zu stellen, dass die Korrosionsproblematik entschärft.

Entsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasstrom in Gegenwart eines Festbettkatalysators gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Verfahren in einem Reaktor mit voneinander beabstandet, in Längsrichtung des Reaktors angeordneten Thermoblechplatten durchführt, die von einem Wärmeträger durchströmt sind, mit Zu- und Abführeinrichtungen für den Wärmeträger zu den Thermoblechplatten sowie mit Spalten zwischen Thermoblechplatten, die mit dem Festbettkatalysator befüllt sind und in die der Chlorwasserstoff sowie der molekularen Sauerstoff enthaltende Gasstrom eingeleitet werden.

Im Deacon-Verfahren liegen die Reaktionstemperaturen üblicherweise im Bereich zwischen 150 und 500°C und der Reaktionsdruck zwischen 1 und 25 bar.

Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, ist es zweckmäßig, bei möglichst niedrigen Temperaturen zu arbeiten, bei denen der Katalysator noch eine ausreichende Aktivität aufweist. Ferner ist es zweckmäßig, Sauerstoff in überstöchiometrischen Mengen einzusetzen. Üblich ist beispielsweise ein zwei- bis vierfacher Sauerstoff-Überschuss. Da keine Selektivitätsverluste zu befürchten sind, kann es wirtschaftlich vorteilhaft sein, bei relativ hohem Druck und dementsprechend bei gegenüber Normaldruck längeren Verweilzeiten zu arbeiten.

Die katalytische Chlorwasserstoff-Oxidation kann adiabatisch oder bevorzugt isotherm oder annähernd isotherm, diskontinuierlich, bevorzugt kontinuierlich als Festbettverfahren, bei Reaktortemperaturen von 180 bis 500°C, bevorzugt 200 bis 400°C, besonders bevorzugt 220 bis 350°C und einem Druck von 1 bis 25 bar, bevorzugt 1,2 bis 20 bar, besonders bevorzugt 1,5 bis 17 bar und insbesondere 2,0 bis 15 bar durchgeführt werden.

Bei der isothermen oder annähernd isothermen Fahrweise können auch mehrere, also 2 bis 10, bevorzugt 2 bis 6, besonders bevorzugt 2 bis 5, insbesondere 2 bis 3 in Reihe geschaltete Reaktoren mit zusätzlicher Zwischenkühlung eingesetzt werden. Der Sauerstoff kann entweder vollständig zusammen mit dem Chlorwasserstoff vor dem ersten Reaktor oder über die verschiedenen Reaktoren verteilt zugegeben werden. Diese Reihenschaltung einzelner Reaktoren kann auch in einem Apparat zusammengeführt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können grundsätzlich alle bekannten Katalysatoren für die Oxidation von Chlorwasserstoff zu Chlor eingesetzt werden, beispielsweise die eingangs beschriebenen, aus DE-A 197 48 299 oder DE-A 197 34 412 bekannten Katalysatoren auf Basis von Ruthenium. Besonders geeignet sind auch die in DE-A 102 44 996 beschriebenen Katalysatoren auf Basis von Gold, enthaltend auf einem Träger 0,001 bis 30 Gew.-% Gold, 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Erdalkalimetalle, 0 bis 3 Gew.-% eines oder mehrerer Alkalimetalle, 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer Seltenerden-Metalle und 0 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer weiterer Metalle, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Palladium, Osmium, Iridium, Silber, Kupfer und Rhenium, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.

Eine bevorzugte Ausführungsform besteht darin, dass man eine strukturierte Katalysatorschüttung einsetzt, bei der die Katalysatoraktivität in Strömungsrichtung ansteigt. Eine solche Strukturierung der Katalysatorschüttung kann durch unterschiedliche Tränkung der Katalysatorträger mit Aktivmasse oder durch unterschiedliche Verdünnung

## 4

des Katalysators mit einem Inertmaterial erfolgen. Als Inertmaterial können beispielsweise Ringe, Zylinder oder Kugeln aus Titandioxid, Zirkondioxid oder deren Gemischen, Aluminiumoxid, Steatit, Keramik, Glas, Graphit oder Edelstahl eingesetzt werden. Beim bevorzugten Einsatz von Katalysatorformkörpern sollte das Inertmaterial  
5 bevorzugt ähnliche äußere Abmessungen haben.

Vorteilhaft kann der der Zuführung des gasförmigen Reaktionsgemisches zugewandte Bereich der Spalte zwischen den Thermoblechplatten zunächst, insbesondere auf eine Länge von 5 bis 20 %, bevorzugt auf eine Länge zwischen 5 und 10 %, der Gesamtlänge des Spaltes mit einem Inertmaterial und erst anschließend mit dem Katalysator  
10 befüllt werden.

Als Katalysatorformkörper eignen sich beliebige Formen, bevorzugt sind Tabletten, Ringe, Zylinder, Sterne, Wagenräder oder Kugeln, besonders bevorzugt sind Ringe, Zylinder, Sternstränge oder extrudierte Stränglinge.  
15

Als Trägermaterialien eignen sich beispielsweise Siliciumdioxid, Graphit, Titandioxid mit Rutil- oder Anatas-Struktur, Zirkondioxid, Aluminiumoxid oder deren Gemische, bevorzugt Titandioxid, Zirkondioxid, Aluminiumoxid oder deren Gemische, besonders bevorzugt  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Aluminiumoxid oder deren Gemische.  
20

Die Kupfer- bzw. die Rutheniumträgerkatalysatoren können beispielsweise durch Tränkung des Trägermaterials mit wässrigen Lösungen von  $\text{CuCl}_2$  bzw.  $\text{RuCl}_3$  und gegebenenfalls eines Promotors zur Dotierung, bevorzugt in Form ihrer Chloride, erhalten  
25 werden. Die Formgebung des Katalysators kann nach oder bevorzugt vor der Tränkung des Trägermaterials erfolgen.

Zur Dotierung eignen sich als Promotoren Alkalimetalle wie Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cäsium, bevorzugt Lithium, Natrium und Kalium, besonders bevorzugt Kalium, Erdalkalimetalle wie Magnesium, Calcium, Strontium und Barium, bevorzugt Magnesium und Calcium, besonders bevorzugt Magnesium, Seltenerdmetalle wie Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym, bevorzugt Scandium, Yttrium, Lanthan und Cer, besonders bevorzugt Lanthan und Cer, oder deren Gemische.  
30

Die Formkörper können anschließend bei Temperaturen von 100 bis 400°C, bevorzugt 100 bis 300°C beispielsweise unter einer Stickstoff-, Argon- oder Luftatmosphäre getrocknet und gegebenenfalls calciniert werden. Bevorzugt werden die Formkörper zunächst bei 100 bis 150°C getrocknet und anschließend bei 200 bis 400°C calciniert.  
35

## 5

Der im erfindungsgemäßen Verfahren nach dem Deacon-Prozess erhaltene Chlorstrom kann vorteilhaft eine Ethylen-Direktchlorierung, unter Erhalt von 1,2-Dichlorethan zugeführt werden. Diese so genannte Direktchlorierung von Ethen mit Chlor ist in der DE-A 102 52 859 beschrieben, deren Offenbarungsgehalt hiermit voll umfänglich in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird.

Alternativ ist es auch möglich, Ethen als zusätzliches Edukt unmittelbar in den Reaktor einzuleiten, in dem die Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit dem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasstrom durchgeführt wird, unter Erhalt von 1,2-Dichlorethan.

Darüber hinaus kann der entsprechend der vorliegenden Erfindung nach dem Deacon-Prozess erhaltene Chlorstrom auch eine Umsetzung mit Kohlenmonoxid zu Phosgen zugeführt werden, sofern der im Deacon-Prozess eingesetzte Chlorwasserstoff einen ausreichend niedrigen Brom- und Iodgehalt aufweist. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise in der DE-A 102 35 476 beschrieben, deren Offenbarungsgehalt hiermit voll umfänglich in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird.

Als Werkstoff für den Reaktor wird vorteilhaft Reinnickel oder eine Nickelbasislegierung gewählt. Bevorzugt werden als Nickelbasislegierungen Inconell 600 oder Inconell 625 eingesetzt. Inconell 600 enthält neben ca. 80 % Nickel noch rund 15 % Chrom sowie Eisen. Inconell 625 enthält überwiegend Nickel, 21 % Chrom, 9 % Molybdän sowie einige Prozent Niob. Vorteilhaft kann auch HastelloyC-276 eingesetzt werden.

Bevorzugt werden alle Bauteile des Reaktors, mit denen das Reaktionsgasgemisch in Kontakt kommt, insbesondere auch Verteiler, Sammler, Halteroste für den Katalysator sowie die Thermoblechplatten aus den oben genannten Werkstoffen Reinnickel oder Nickelbasislegierungen gefertigt.

Es ist jedoch auch möglich, die Thermoblechplatten aus Edelstahl, beispielsweise mit der Werkstoffnummer 1.4541 bzw. 1.4404, 1.4571 bzw. 1.4406, 1.4539 aber auch 1.4547 oder aus anderen legierten Stählen, herzustellen.

Auf das Temperaturprofil im Reaktionsverlauf kann besonders gut eingegangen werden, indem man das Verfahren in einem Reaktor durchführt, der zwei oder mehrere der Reaktionszonen aufweist. Es ist gleichermaßen möglich, anstelle eines einzigen Reaktors mit zwei oder mehreren Reaktionszonen das Verfahren in zwei oder mehreren getrennten Reaktoren durchzuführen.

Zusätzlich oder alternativ ist es auch möglich, im Hot-Spot gefährdeten Reaktionsteilabschnitt zwei oder mehrere Reaktoren parallel zueinander anzuordnen, mit anschließender Zusammenführung des Reaktionsgemisches über einen Reaktor.

5

Erfindungsgemäß wird der für die indirekte Abführung der Reaktionswärme eingesetzte Wärmeträger durch im Reaktor angeordnete Thermoblechplatten geleitet.

10

Thermoblechplatten sind plattenförmige Wärmeübertrager, d.h. überwiegend flächenförmige Gebilde, die einen mit Zu- und Abführleitungen versehenen Innenraum mit geringer Dicke im Verhältnis zur Fläche aufweisen.

15

Die Zu- bzw. Abführeinrichtungen für die Wärmeträger sind in der Regel an einander entgegengesetzten Enden der Wärmetauscherplatten angeordnet. Als Wärmeträger kommen häufig Wasser, aber auch Diphyl® (Gemisch aus 70 bis 75 Gew.-% Diphenylether und 25 bis 30 Gew.-% Diphenyl) zum Einsatz, welche auch teilweise in einem Siedevorgang verdampfen; es ist auch der Einsatz anderer organischer Wärmeträger mit niedrigem Dampfdruck und auch ionischer Flüssigkeiten möglich.

20

Die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Wärmeträger ist in der DE-A 103 16 418 beschrieben. Bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten, die ein Sulfat-, Phosphat-, Borat- oder Silikatanion enthalten. Besonders geeignet sind auch ionische Flüssigkeiten, die ein einwertiges Metall-Kation, insbesondere ein Alkalimetall-Kation, sowie ein weiteres Kation, insbesondere ein Imidazolium-Kation, enthalten.

25

Flüssigkeiten, die als Kation ein Imidazolium-, Pyridinium- oder Phosphonium-Kation enthalten.

30

Für plattenförmige Wärmeübertrager werden neben der Bezeichnung Thermoblechplatten die Begriffe Wärmetauscherplatten, Wärmeübertragerplatten, Thermobleche oder Thermopplatten weitgehend synonym verwendet.

35

Der Begriff Thermobleche oder Thermoblechplatten wird insbesondere für Wärmeübertragerplatten verwendet, deren einzelne, meistens zwei, Bleche durch Punkt- und/oder Rollnahtschweißungen miteinander verbunden und häufig unter Verwendung hydraulischen Drucks plastisch unter Kissenbildung ausgeformt sind.

Der Begriff Thermoblechplatten wird vorliegend im Sinne der obigen Definition verwendet.




## 7

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Thermoblechplatten im Reaktor parallel zueinander angeordnet.

5 Für zylindrische Reaktoren ist auch eine radiale Anordnung der Thermoblechplatten, unter Freilassung eines zentralen Innenraumes sowie eines peripheren Kanals an den Reaktorwänden, vorteilhaft.

10 Der zentrale Innenraum, der in geeigneter Weise mit Zu- bzw. Abführeinrichtungen für das Reaktionsmedium zu beziehungsweise von den Zwischenräumen zwischen den Thermoblechplatten verbunden ist, kann grundsätzlich jede geometrische Form, beispielsweise die Form eines Vielecks, insbesondere die Form eines Dreiecks, eines Quadrats, eines bevorzugt regelmäßigen Sechsecks oder eines bevorzugten regelmäßigen Achtecks sowie auch eine im wesentlichen kreisförmige Gestalt aufweisen.

15  Bevorzugt erstrecken sich die Thermoblechplatten in Längsrichtung des Reaktors im Wesentlichen über die gesamte Länge des zylindrischen Reaktors mit Ausnahme der Reaktorenden.

20 Das Reaktionsmedium wird bevorzugt radial durch die Zwischenräume zwischen den Thermoblechplatten geführt.

25 Der periphere Kanal ist bevorzugt ringförmig. Er dient als Sammel- und/oder Verteil-  
kammer für das Reaktionsmedium. Der periphere Kanal kann durch eine geeignete  
Rückhalteeinrichtung, bevorzugt ein zylindrisches Sieb oder ein Lochblech von den  
30 Zwischenräumen zwischen den Thermoblechplatten getrennt sein; analog kann eine  
entsprechende Rückhalteeinrichtung die Zwischenräume zwischen den Thermoblech-  
platten vom zentralen Innenraum trennen. Diese Ausgestaltung ist besonders geeignet,  
da eine Reaktion unter Verwendung eines Festbett-Katalysators durchgeführt wird, der  
in die Zwischenräume zwischen den Thermoblechplatten eingebracht ist und dessen  
Austragung mit dem Reaktionsmedium durch entsprechende Wahl der Öffnungen in  
der Rückhalteeinrichtung verhindert werden soll.

35 Die Radialführung des Reaktionsmediums kann zentrifugal und/oder zentripetal erfol-  
gen, wobei für den Fall, dass ein einziger Richtungssinn der radialen Stromführung  
vorgesehen ist, die zentrifugale Führung des Reaktionsmediums besonders vorteilhaft  
ist.

40 Die radiale Stromführung des Reaktionsmediums zwischen den radial angeordneten  
Thermoblechplatten hat den Vorteil eines niedrigen Druckverlustes. Da die Chlorwas-  
serstoff-Oxidation unter Volumenabnahme abläuft, sind die Druckverhältnisse bei zen-

tripetaler Führung aufgrund der nach innen abnehmenden Abstände zwischen den Thermoblechplatten besonders günstig.

Die radiale Ausdehnung aller Thermoblechplatten ist bevorzugt gleich; eine Anpassung der Thermoblechplatten an die Behälterinnenwand des Reaktors ist somit nicht erforderlich, es können im Gegenteil Platten eines einzigen Bautyps eingesetzt werden.

Die radiale Ausdehnung der Thermoblechplatten liegt bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 0,95 des Reaktorradius, besonders bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 0,9 des Reaktorradius.

Die Thermoblechplatten sind im Wesentlichen geradflächig ausgebildet. Dies bedeutet nicht, dass es sich um völlig ebene Gebilde handelt, sie können im Gegenteil insbesondere regelmäßig gebogen, gefaltet, geknickt oder gewellt sein. Die Thermoblechplatten werden nach bekannten Verfahren hergestellt.

Bevorzugt können in den Thermoblechplatten periodisch profilierte Strukturelemente, insbesondere gewellte Platten, angeordnet sein. Derartige Strukturelemente sind als Mischelemente in statischen Mischern bekannt, und beispielsweise in DE-A 19623051 beschrieben, sie dienen vorliegend insbesondere zur Optimierung des Wärmeaustauschs. Zur Anpassung an das geforderte Wärmeprofil ist es möglich, eine höhere Plattendichte im äußeren Reaktorbereich gegenüber dem inneren Reaktorbereich vorzusehen, insbesondere zusätzliche Platten im äußeren Reaktorbereich mit geringerer radialer Ausdehnung gegenüber den übrigen Thermoblechplatten bevorzugt mit einer radialen Ausdehnung im Bereich von 0,1 bis 0,7, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 der radialen Ausdehnung der übrigen Thermoblechplatten. Die zusätzlichen Platten können dabei untereinander die gleichen Abmessungen aufweisen, es ist jedoch auch möglich, zwei oder mehrere Bautypen von zusätzlichen Platten einzusetzen, wobei sich die Bautypen untereinander durch ihre radiale Ausdehnung und/oder ihre Länge unterscheiden.

Die zusätzlichen Thermoblechplatten sind bevorzugt symmetrisch zwischen den übrigen Thermoblechplatten angeordnet. Sie ermöglichen eine verbesserte Anpassung an das Temperaturprofil der Gasphasenoxidation.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Reaktor zur Verfügung gestellt, der aus zwei oder mehreren insbesondere abnehmbaren Reaktorschüssen aufgebaut ist. Insbesondere ist jeder Reaktorschuss mit jeweils einem getrennten Wärmeträgerkreislauf ausgestattet.

Die einzelnen Reaktorschüsse sind mittels Flanschen nach Bedarf zusammensetzbar. Die Strömung des Reaktionsmediums zwischen zwei aufeinander folgenden Reaktorschüssen wird bevorzugt durch geeignete Umlenkbleche gewährleistet, die eine Umlenk- und/oder Trennfunktion haben. Durch geeignete Wahl der Anzahl von Umlenklechen kann eine mehrfache Umlenkung des Reaktionsmediums erreicht werden.

Es ist möglich, an einem oder mehreren der Reaktorschüsse Zwischen-einspeisungsstellen für das Reaktionsmedium, insbesondere über den peripheren Kanal, vorzusehen. Dadurch können in vorteilhafter Weise die Reaktionsführung und der Temperaturverlauf optimiert werden.

Es ist möglich, einen Reaktor mit mehreren Reaktorschüssen mit einem einzigen Wärmetauschkreislauf auszugestalten. In bevorzugter Weise können jedoch auch zwei oder mehrere getrennte Wärmetauschkreisläufe durch die Thermoblechplatten vorgesehen sein. Damit kann eine verbesserte Anpassung an unterschiedliche Wärmeaustauschanforderungen mit fortschreitender chemischer Reaktion erreicht werden.

Bevorzugt kann man das Verfahren in einem Reaktor durchführen, der mit einem oder mehreren quaderförmigen Thermoblechplattenmodulen ausgestattet ist, die jeweils aus zwei oder mehreren rechteckigen, parallel zueinander unter Freilassung jeweils eines Spaltes angeordneten Thermoblechplatten, gebildet sind.

Reaktoren mit Thermoblechplattenmodulen sind beispielsweise in DE-A 103 33 866 bekannt, deren Offenbarungsgehalt hiermit voll umfänglich in die vorliegende Patentanmeldung einbezogen wird.

Die Thermoblechplattenmodule sind aus jeweils zwei oder mehreren rechteckigen, parallel zueinander unter Freilassung jeweils eines Spaltes angeordneten Thermoblechplatten gebildet.

Die Materialstärke der hierfür eingesetzten Bleche kann zwischen 1 und 4 mm, 1,5 und 3 mm, aber auch zwischen 2 und 2,5 mm, oder zu 2,5 mm gewählt werden.

In der Regel werden zwei rechteckige Bleche an ihren Längs- und Stirnseiten zu einer Thermoblechplatte verbunden, wobei eine Rollnaht oder seitliches Zuschweißen oder eine Kombination von beidem möglich ist, so dass der Raum, in dem sich später der Wärmeträger befindet, allseitig dicht ist. Vorteilhaft wird der Rand der Thermoblechplatten an oder schon in der seitlichen Rollnaht der Längskante abgetrennt, damit der

## 10

schlecht oder nicht gekühlte Randbereich, in dem meist auch Katalysator eingebracht ist, eine möglichst geringe geometrische Ausdehnung hat.

5 Über die Rechteckfläche verteilt werden die Bleche miteinander durch Punktschweißung verbunden. Auch eine zumindest teilweise Verbindung durch gerade oder auch gebogene und auch kreisförmige Rollnähte ist möglich. Auch die Unterteilung des vom Wärmeträger durchströmten Volumens in mehrere getrennte Bereiche durch zusätzliche Rollnähte ist möglich.

10 Die Breite der Thermoblechplatten ist im Wesentlichen fertigungstechnisch begrenzt und kann zwischen 100 und 2500 mm, oder auch zwischen 500 und 1500 mm, liegen. Die Länge der Thermoblechplatten ist abhängig von der Reaktion, insbesondere vom Temperaturprofil der Reaktion, und kann zwischen 1000 und 7000 mm, oder auch zwischen 2000 und 6000 mm liegen.

15 Jeweils zwei oder mehrere Thermoblechplatten sind parallel und beabstandet zueinander, unter Bildung eines Thermoblechplattenmoduls, angeordnet. Dadurch entstehen zwischen unmittelbar benachbarten Blechplatten schachtartige Spalte, die an den engsten Stellen des Plattenabstandes beispielsweise eine Breite zwischen 10 und 20 50 mm, bevorzugt zwischen 15 und 40 mm, weiter bevorzugt zwischen 18 und 30, insbesondere von 20 mm, aufweisen.

25 Vorteilhaft können die Spalte mit unterschiedlicher Breite ausgeführt werden, wobei in Hot-Spot-gefährdeten Bereichen engere Spaltbreiten gegenüber den übrigen Bereichen gewählt werden.

30 Zwischen den einzelnen Thermoblechplatten eines Thermoblechplattenmoduls können, z.B. bei großflächigen Platten, zusätzlich Distanzhalter eingebaut werden, um Verformungen vorzubeugen, welche Plattenabstand oder -position verändern können. Zum Einbau dieser Distanzhalter können Teilbereiche der Bleche durch zum Beispiel kreisförmige Rollnähte vom Durchflussbereich des Wärmeträgers abgetrennt werden, um dort beispielsweise Löcher für Befestigungsschrauben der Distanzhalter in die Platten einbringen zu können.

35 Die mit Katalysatorpartikeln gefüllten Spalte eines Thermoblechplattenmoduls können gegeneinander gedichtet, z.B. dichtgeschweißt sein oder auch prozessseitig zueinander Verbindung besitzen.

## 11

Zur Einstellung des gewünschten Spaltabstandes beim Zusammenfügen der einzelnen Thermoblechplatten zu einem Modul werden die Platten in ihrer Position und im Abstand fixiert.

- 5 Die Schweißpunkte unmittelbar benachbarter Thermoblechplatten können sich gegenüberliegen oder versetzt zueinander sein.

- 10 In der Regel wird es aus fertigungstechnischen Gründen bevorzugt sein, bei der Anordnung mit zwei oder mehreren quaderförmigen Thermoblechplattenmodulen, dieselben mit jeweils gleichen Abmessungen auszubilden. Bei Anordnungen von 10 oder 14 Thermoblechplattenmodulen kann es für die Kompaktheit des Gesamtapparates vorteilhaft sein, zwei Modultypen mit unterschiedlicher Kantenlänge bzw. unterschiedlichem Kantenlängenverhältnis zu wählen.

- 15 Bevorzugt sind Anordnungen von 4, 7, 10 oder 14 Thermoblechplattenmodulen mit jeweils gleichen Abmessungen. Die in Strömungsrichtung sichtbare Projektionsfläche eines Moduls kann quadratisch sein, aber auch rechteckig mit einem Seitenverhältnis von 1,1 aber auch 1,2. Vorteilhaft sind Kombinationen von 7, 10 oder 14 Modulen mit rechteckigen Modulprojektionen, so dass der Durchmesser der äußeren zylindrischen Hülle minimiert wird. Besonders vorteilhafte geometrische Anordnungen sind erzielbar, wenn, wie oben aufgeführt, eine Anzahl von 4, 7 oder 14 Thermoblechplattenmodulen gewählt wird.

- 20 Vorteilhaft sollen hierbei die Thermoblechplattenmodule einzeln auswechselbar sein, beispielsweise bei Leckagen, Verformungen der Thermobleche oder bei Problemen, die den Katalysator betreffen.

- 30 Vorteilhaft sind die Thermoblechplattenmodule in jeweils einem rechteckigen Stabilisierungskasten angeordnet.

- Jedes Thermoblechplattenmodul wird vorteilhaft durch eine geeignete Führung, beispielsweise durch die rechteckigen Stabilisierungskästen, mit seitlich durchgehender Wandung oder beispielsweise durch eine Winkelkonstruktion in Position gehalten.

- 35 In einer Ausführungsform sind die rechteckigen Stabilisierungskästen benachbarter Thermoblechplattenmodule gegeneinander abgedichtet. Dadurch wird eine Bypass-Strömung des Reaktionsgemisches zwischen den einzelnen Thermoblechplattenmodulen verhindert.

## 12

Durch den Einbau von quaderförmigen Thermoblechplattenmodulen in einen überwiegend zylindrischen Reaktor verbleiben am Rand zur zylindrischen Mantelwand relativ große freie Zwischenräume. In diesen Zwischenraum zwischen den Thermoblechplattenmodulen und dem Zylindermantel des Reaktors kann man vorteilhaft ein Inertgas einleiten.

Die quaderförmigen Thermoblechplattenmodule können nicht nur in zylindrische Reaktoren, sondern vorteilhaft auch Reaktoren mit polygonalen Querschnitten, insbesondere mit rechteckigen Querschnitten, eingebaut werden.

Bevorzugt kann man den Festbettkatalysator in den Spalten zwischen den Thermoblechplatten in Zonen mit unterschiedlicher katalytischer Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgemisches auszubilden, bevorzugt mit zunehmender katalytischer Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind Katalysatorpartikel mit äquivalenten Partikeldurchmessern im Bereich von 2 bis 8 mm besonders geeignet. Der Begriff äquivalenter Partikeldurchmesser bezeichnet dabei in bekannter Weise das Sechsfache des Verhältnisses zwischen Volumen und Oberfläche des Partikels.

Besonders vorteilhaft wird das Verfahren mit einer Leerspaltgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches bis 3,0 m/s, bevorzugt im Bereich von 0,5 bis 2,5 m/s, besonders bevorzugt etwa 1,5 m/s.

Vorteilhaft führt man das erfindungsgemäße Verfahren in der Weise durch, dass man beim Anfahren des Reaktors auf Reaktionstemperatur, wie auch beim Abfahren des Reaktors, nach beendeter Reaktion, durch den Reaktor bei Temperaturen im Reaktor unterhalb von 150°C ausschließlich ein auf eine Temperatur oberhalb des Kondensationspunktes der Salzsäure aufgewärmtes inertes Spülgas, bevorzugt Stickstoff, leitet. Als inert werden dabei Gase verstanden, die mit den verfahrenseigenen Stoffen unter den Betriebsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht reagieren. Durch diese besondere Verfahrensführung beim An- und Abfahren des Reaktors wird eine korrosive Schädigung des Reaktorwerkstoffes vermieden.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand einer Zeichnung näher erläutert.

40

B03/0767

Es zeigen im Einzelnen:

5      Figur 1A      eine bevorzugte Ausführungsform eines Reaktors für das erfindungsgemäße Verfahren, Querschnitt, mit Längsschnittdarstellung in Figur 1B und Längsschnitt durch eine Thermoblechplatte in Figur 1C,

10      Figur 2A      eine Querschnittdarstellung durch eine weitere bevorzugte Ausführungsform eines Reaktors für das erfindungsgemäße Verfahren, mit Längsschnittdarstellung in Figur 2B sowie einer Variante mit mehreren Reaktionsschüssen in Figur 2C,

Figur 3A      eine weitere bevorzugte Ausführungsform im Querschnitt, mit Längsschnittdarstellung durch eine Thermoblechplatte in Figur 3B,

15      Figur 4A      eine andere Ausführungsform eines Reaktors für das erfindungsgemäße Verfahren, mit Längsschnittdarstellung in Figur 4B sowie einer Variante mit mehreren Reaktionsschüssen in Figur 4C,

20      Figur 5      eine Ausführungsform eines Reaktors für das erfindungsgemäße Verfahren, im Längsschnitt,

Figur 6      eine weitere Ausführungsform für zwei hintereinander geschaltete Reaktoren,

25      Figuren 7A bis 7C      unterschiedliche Anordnungen von Thermoblechplattenmodulen, im Querschnitt und

30      Figur 8      einen Spalt zwischen Thermoblechplattenmodulen.

35      Die Querschnittdarstellung in Figur 1A zeigt einen Schnitt durch einen Reaktor 1 mit darin, parallel zueinander angeordneten Thermoblechplatten 2, die Spalte 5 zwischen den Thermoblechplatten freilassen, wobei die Spalte 5 mit einem Feststoffkatalysator befüllt sind. Für den durch die Thermoblechplatten 2 zirkulierenden Wärmeträger sind Zu- und Abführleitungen 3 beziehungsweise 4 vorgesehen.

Die Längsschnittdarstellung in Figur 1B verdeutlicht die Ausbildung der Thermoblechplatten 2 und die Anordnung der Zu- beziehungsweise Abführleitungen 3 beziehungsweise 4 im Reaktor 1. Beispielhaft dargestellt ist eine Reaktionsgasführung von unten

nach oben; die umgekehrte Durchströmung, von oben nach unten, ist gleichermaßen möglich.

5 Figur 1C zeigt einen Längsschnitt durch eine Thermoblechplatte 2. Die Darstellung verdeutlicht auch Rückhalteeinrichtungen für den Feststoffkatalysator an beiden Enden der Thermoblechplatte 2.

10 Die Schnittdarstellung in Figur 2A zeigt einen Reaktor 1 mit radial darin angeordneten Thermoblechplatten 2, mit Spalten 5 zwischen den Thermoblechplatten 2, die mit dem Feststoffkatalysator befüllt sind.

15 Im zentralen Innenraum 6 ist ein Dummy-Körper angeordnet, um eine im Wesentlichen Längsströmung für das Reaktionsgemisch durch den Reaktor zu gewährleisten, wie dies insbesondere aus der Längsschnittdarstellung in Figur 2B, durch die Pfeile angedeutet, erkennbar ist.

Die Längsschnittdarstellung in Figur 2C zeigt eine Variante des im Längsschnitt in Figur 2B dargestellten Apparates mit mehreren, beispielhaft vier Reaktorschüssen.

20 In Figur 3A ist ein Querschnitt durch eine weitere Ausführungsform eines Reaktors für das erfindungsgemäße Verfahren dargestellt, ohne Anordnung eines Dummy-Körpers im zentralen Innenraum 6. R bezeichnet den Radius des Reaktors und r die Ausdehnung jeder Thermoblechplatte in Richtung des Reaktorradius R. Die Längsschnittdarstellung durch eine Thermoblechplatte 2 in Figur 3B zeigt Umlenkbliche 7 für den Wärmeträger.

30 Die Querschnittdarstellung in Figur 4A zeigt eine weitere Ausführungsform mit einem peripheren Kanal 8 zum Sammeln und Weiterleiten des Reaktionsgasgemisches. Die Längsschnittdarstellung in Figur 4B verdeutlicht das Strömungsprofil für das Reaktionsgasgemisch, insbesondere auch durch den zentralen Innenraum 6 und den peripheren Kanal 8.

Die Längsschnittdarstellung in Figur 4C zeigt eine weitere Variante mit mehreren, beispielhaft zwei hintereinander angeordneten Reaktorschüssen.

35 Die Längsschnittdarstellung in Figur 5 zeigt einen Reaktor 1 mit beispielhaft drei Reaktorschüssen jeweils mit Thermoblechplatten 2 und mit Zu- bzw. Abführleitungen 3 beziehungsweise 4 für den Wärmeträger.



## 15

Die Längsschnittdarstellung in Figur 6 zeigt zwei hintereinander geschaltete Reaktoren 1, jeweils mit Thermoblechplatten 2 und Zu- bzw. Abführleitungen 3 bzw. 4 für den Wärmeträger.

- 5 Die Figuren 7A bis 7C zeigen Anordnungen von 4, einem bzw. 7 Thermoblechplattenmodulen 9 in jeweils einem zylindrischen Reaktor 1, im Querschnitt

- 10 Die Darstellung in Figur 8 verdeutlicht die Ausbildung der Thermoblechplatten 2 und des dazwischen liegenden Spaltes 5, mit darin enthaltenem Festbettkatalysator, mit äquivalentem Partikeldurchmesser  $d_p$ . Aus der Figur ist zu erkennen, dass als Breite  $s$  des Spaltes 5 der kleinste Abstand zwischen zwei unmittelbar benachbarten Thermoblechplatten 2 bezeichnet wird.

15

20

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasstrom in Gegenwart eines Festbettkatalysators, dadurch gekennzeichnet, dass man das Verfahren in einem Reaktor (1) mit voneinander beabstandet, in Längsrichtung des Reaktors (1) angeordneten Thermoblechplatten (2) durchführt, die von einem Wärmeträger durchströmt sind, mit Zu- und Abführeinrichtungen (3, 4) für den Wärmeträger zu den Thermoblechplatten (2) sowie mit Spalten (5) zwischen den Thermoblechplatten (2), die mit dem Festbettkatalysator befüllt sind und in die der Chlorwasserstoff sowie der molekularen Sauerstoff enthaltende Gasstrom einge-  
leitet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den aus dem Reaktor (1) gezogenen Produktgasstrom einer Direktchlorierung von Ethylen zu 1,2-Dichlorethan zuführt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Reaktor (1) als weiteres Edukt Ethylen zuführt, wobei im Reaktor (1) als Wertprodukt 1,2-Dichlorethan gewonnen wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermoblechplatten (2) im Reaktor (1) parallel zueinander angeordnet sind.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) zylindrisch ist und dass die Thermoblechplatten (2) unter Freilassung eines zentralen Innenraums (6) sowie eines peripheren Kanals (8) im zylindrischen Reaktor (1) radial angeordnet sind, und dass der Chlorwasserstoff sowie molekularen Sauerstoff enthaltende Gasstrom bevorzugt radial in die Spalte (5) zwischen den Thermoblechplatten (2) zugeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet dass die radiale Ausdehnung ( $r$ ) der Thermoblechplatten (2) 0,1 bis 0,95 des Reaktorradius ( $R$ ), bevorzugt 0,3 bis 0,9 des Reaktorradius ( $R$ ) beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) aus zwei oder mehreren, insbesondere abnehmbaren Reaktorschüssen aufgebaut ist und dass bevorzugt jeder Reaktorschuss mit getrenntem Wärmeträgerkreislauf ausgestattet ist.

## 2

- 5 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) mit einem oder mehreren quaderförmigen Thermoblechplattenmodulen (9) ausgestattet ist, die jeweils aus zwei oder mehreren rechteckigen, parallel zueinander unter Freilassung jeweils eines Spaltes (5) angeordneten Thermoblechplatten (2), gebildet sind.
- 10 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) zwei oder mehrere quaderförmige Thermoblechplattenmodule (9) mit jeweils gleichen Abmessungen aufweist.
- 10 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) 4, 7, 10 oder 14 Thermoblechplattenmodule (9) umfasst.
- 15 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Thermoblechplatten (2) aus jeweils zwei rechteckigen Blechen gebildet sind, die an ihren Längs- und Stirnseiten durch Rollnahtschweißung verbunden sind, wobei der über die Rollnaht nach außen abstehende Rand der Bleche am Außenrand der Rollnaht oder in der Rollnaht selbst abgetrennt wird.
- 20 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor (1) zylindrisch ist und dass in den Zwischenraum zwischen den Thermoblechplattenmodulen (9) und dem Zylindermantel des Reaktors (1) ein Inertgas eingeleitet wird.
- 25 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass man den Festbettkatalysator in den Spalten (5) in Zonen mit unterschiedlicher katalytischer Aktivität ausbildet, insbesondere mit zunehmender katalytischer Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches.
- 30 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Festbettkatalysator einsetzt, der aus Partikeln mit einem äquivalenten Partikeldurchmesser ( $d_p$ ) im Bereich von 2 bis 8 mm gebildet ist.
- 35 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1, 2 oder 6 bis 14, gekennzeichnet durch eine Breite (s) der Spalte (5) im Bereich zwischen 10 und 50 mm, bevorzugt im Bereich zwischen 15 und 40 mm, weiter bevorzugt zwischen 18 und 30, insbesondere von 20 mm und durch ein Verhältnis der Breite der Spalte (5) zu den äquivalenten Partikeldurchmessern ( $s/d_p$ ) zwischen 2 und 10, bevorzugt zwischen 3 und 8, besonders bevorzugt zwischen 3 und 5.
- 40

## 3

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, gekennzeichnet durch eine Leer-  
spaltgeschwindigkeit des Reaktionsgasgemisches in den Spalten (5) bis 3,0 m/s,  
bevorzugt im Bereich zwischen 0,5 und 2,5 m/s, besonders bevorzugt von etwa  
1,5 m/s.

5

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass  
man das Reaktionsgasgemisch und den Wärmeträger im Gleichstrom durch den  
Reaktor (1) leitet.

10

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass  
man das An- und Abfahren des Reaktors (1) dergestalt durchführt, dass bei  
Temperaturen unterhalb von 150°C ausschließlich ein aufgewärmtes inertes  
Spülgas, insbesondere Stickstoff, durch den Reaktor leitet.

15

20

## 1

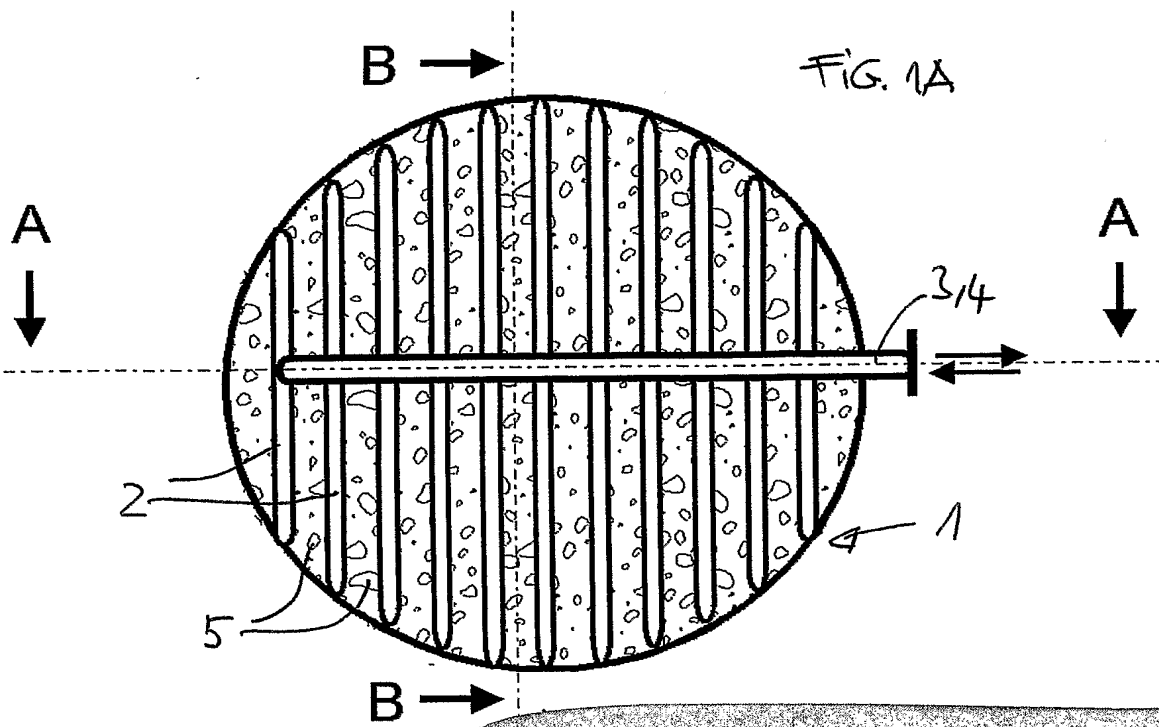
Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff

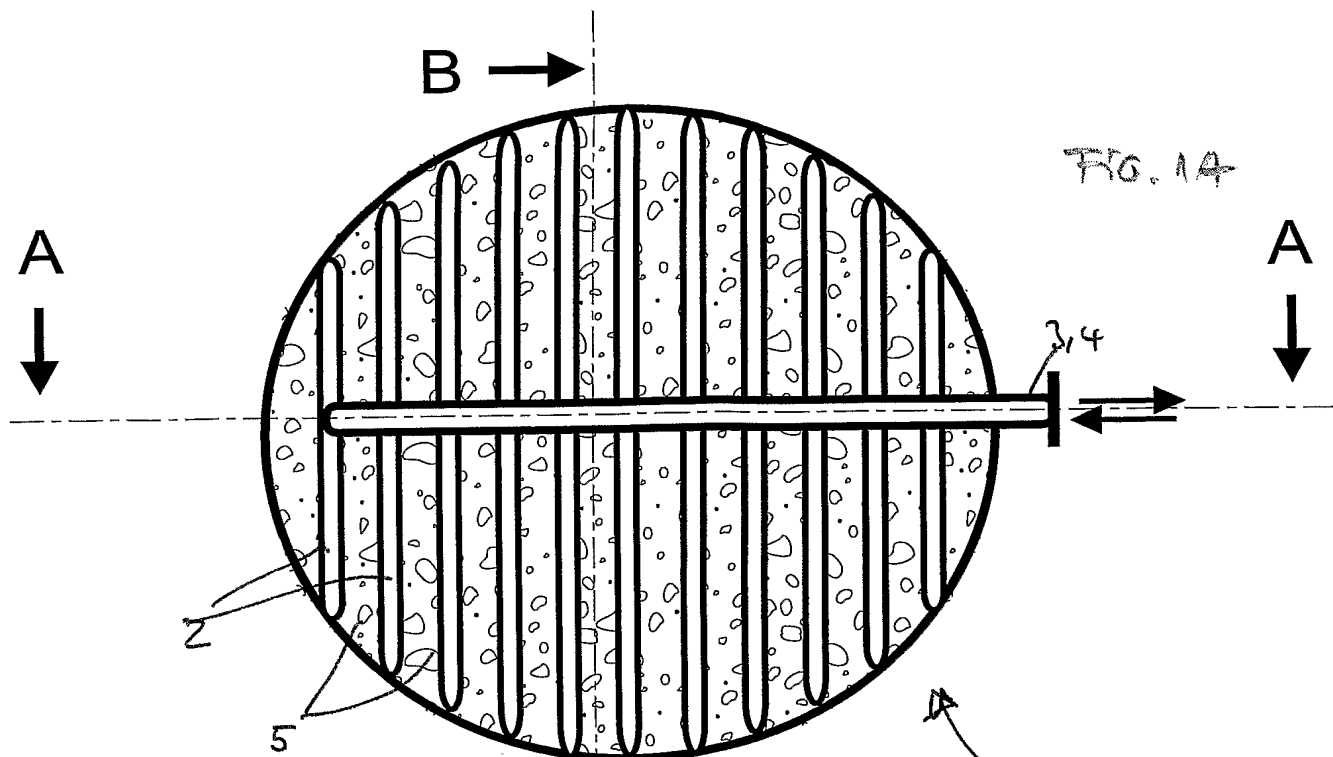
Zusammenfassung

- 5 Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Chlor durch Gasphasenoxidation von Chlorwasserstoff mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasstrom in Gegenwart eines Festbettkatalysators vorgeschlagen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man das Verfahren in einem Reaktor (1) mit voneinander beabstandet, in Längsrichtung des Reaktors (1) angeordneten Thermoblechplatten (2) durchführt, die von einem Wärmeträger durchströmt sind, mit Zu- und Abführeinrichtungen (3, 4) für den Wärmeträger zu den Thermoblechplatten (2) sowie mit Spalten (5) zwischen den Thermoblechplatten (2), die mit dem Festbettkatalysator befüllt sind und in die der Chlorwasserstoff sowie der molekularen Sauerstoff enthaltende Gasstrom eingeleitet werden.
- 10

15

(Figur 1A)





Schnitt A - A

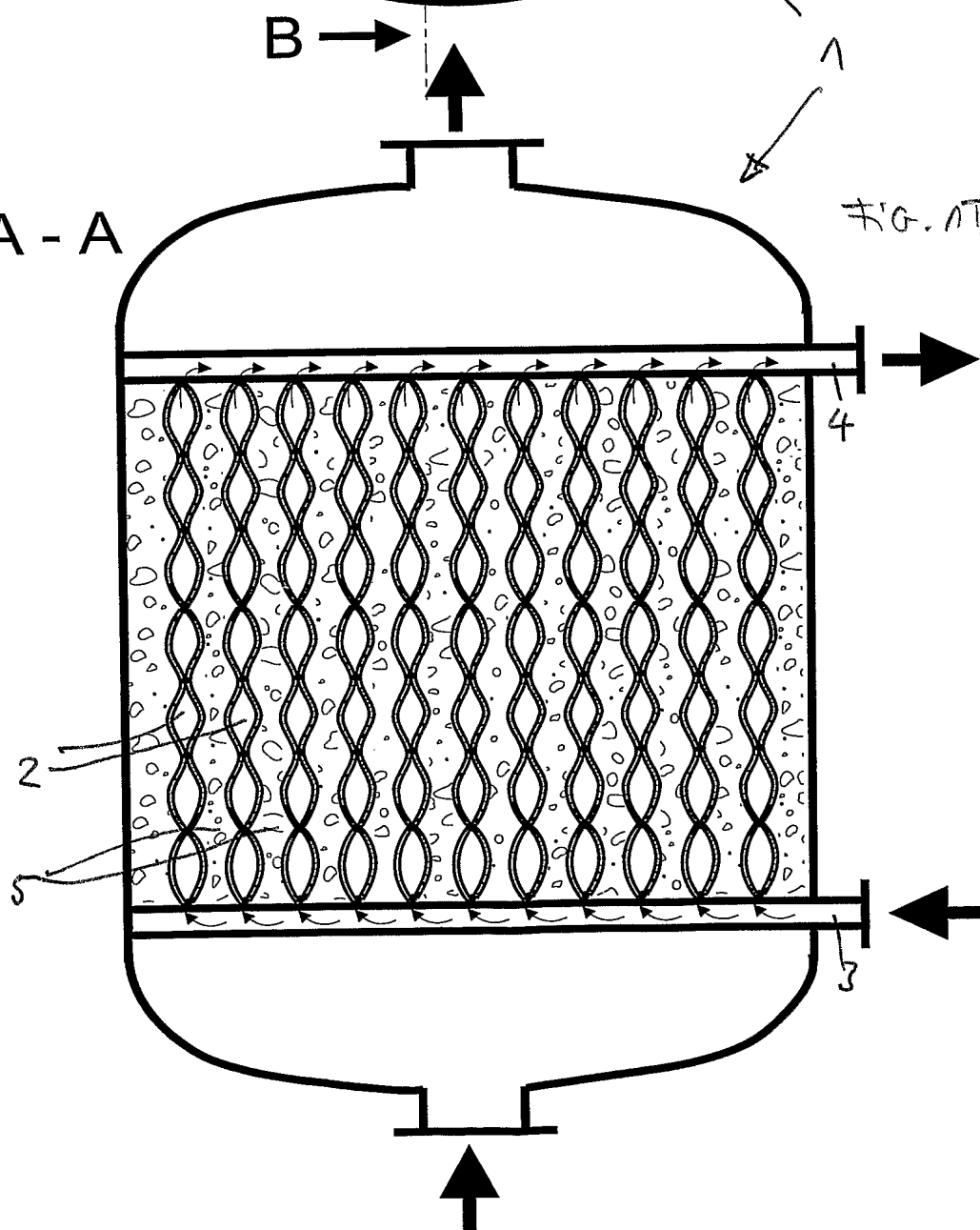


FIG. 1C

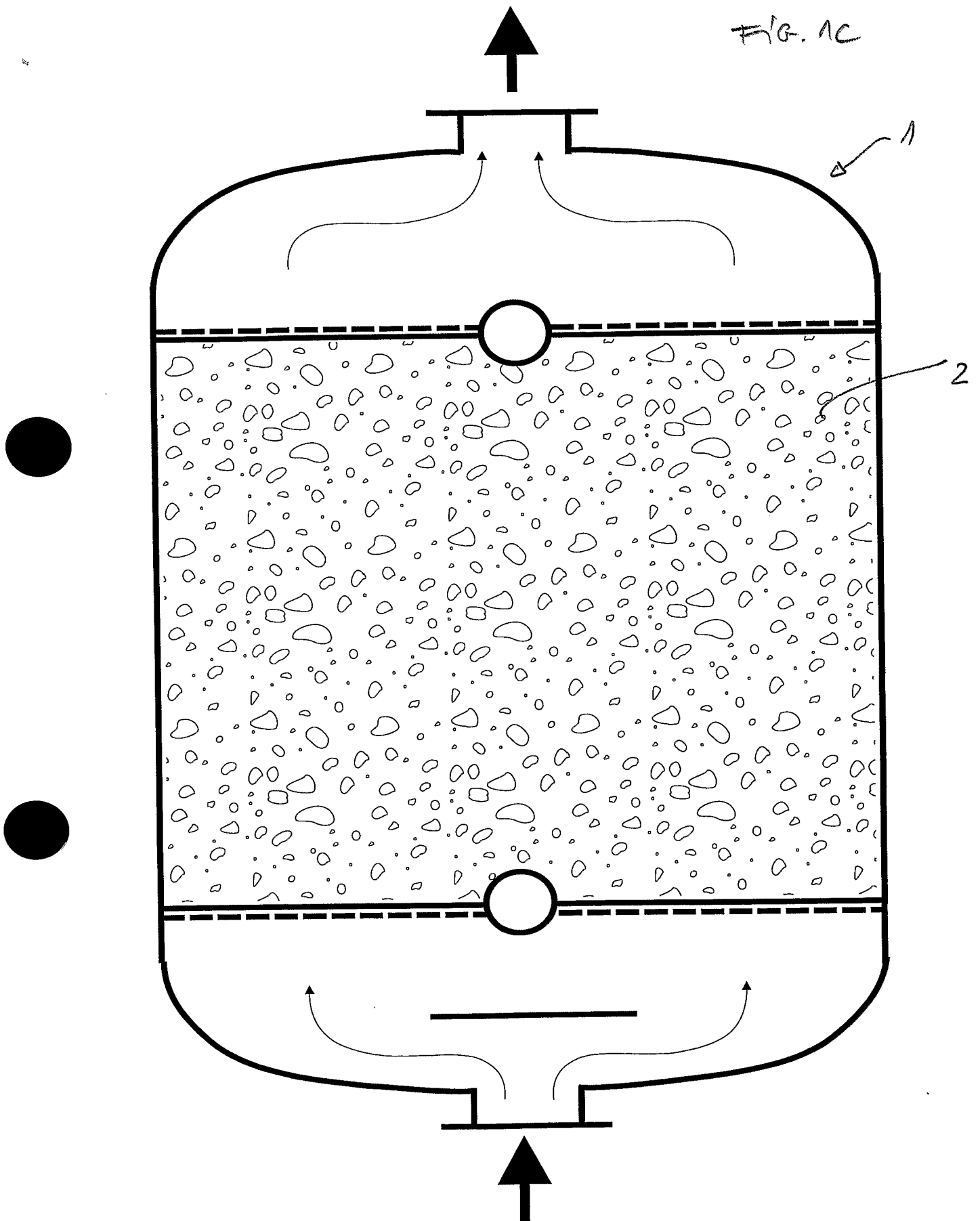




FIG. 2A

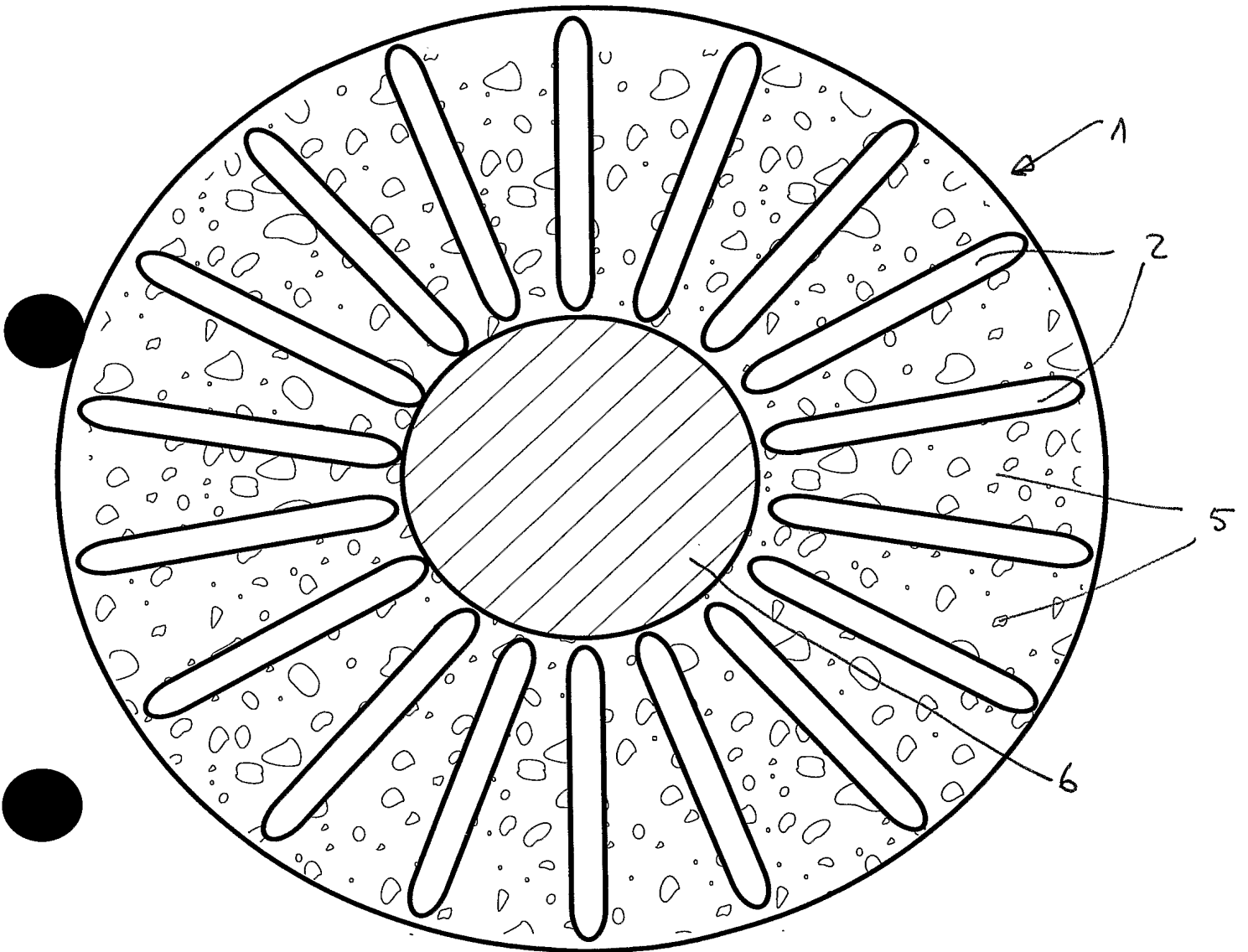
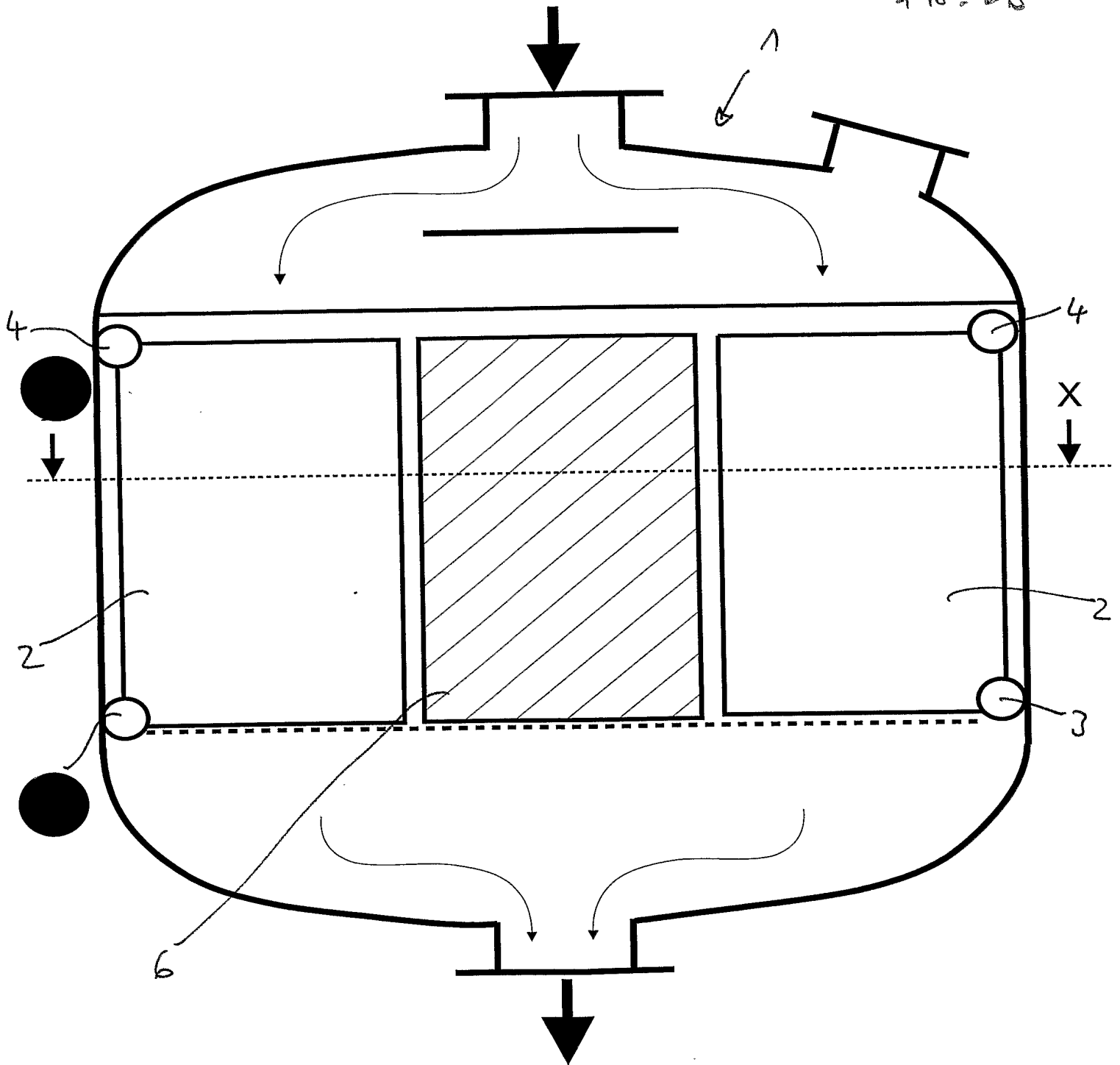
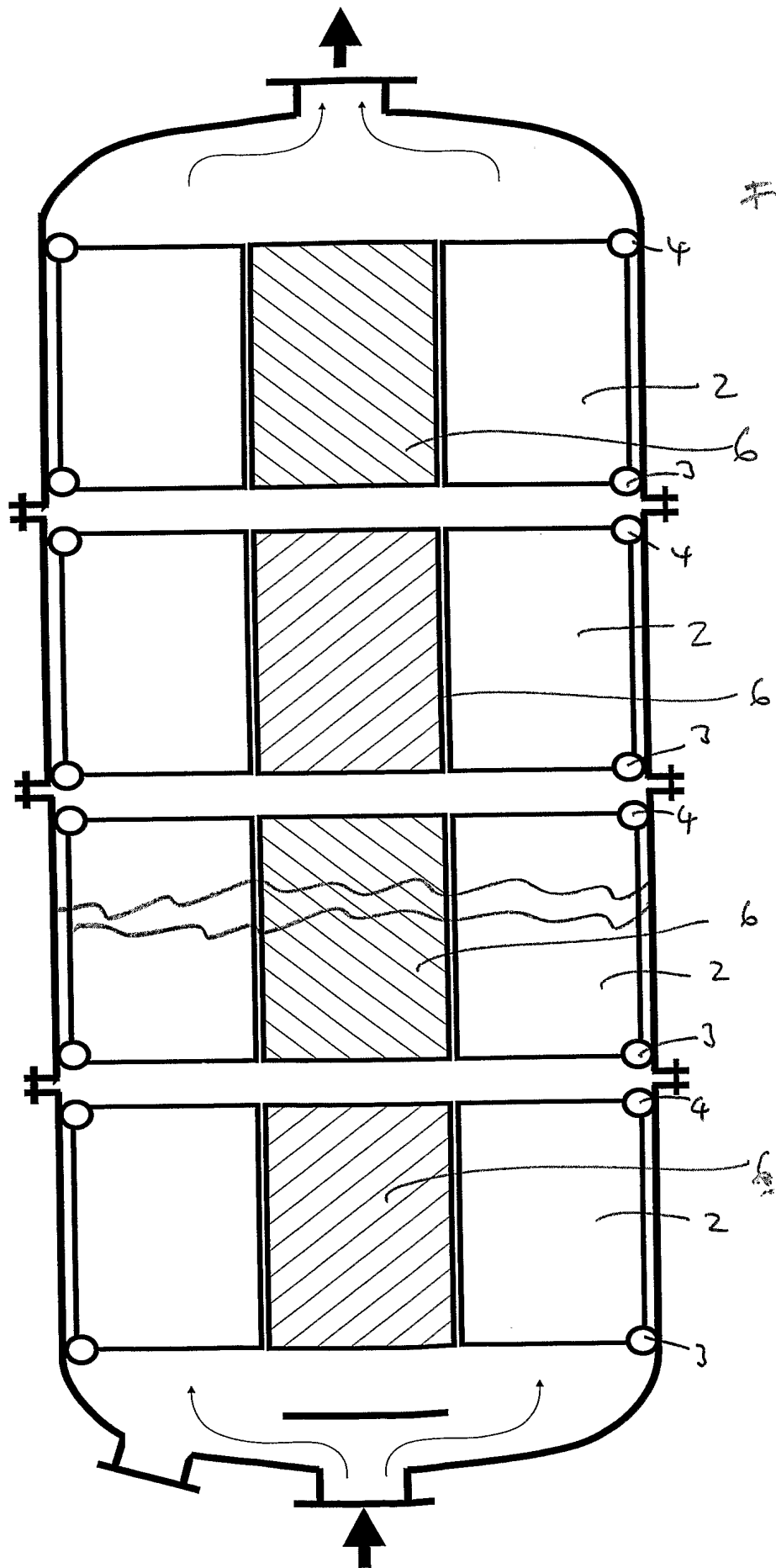
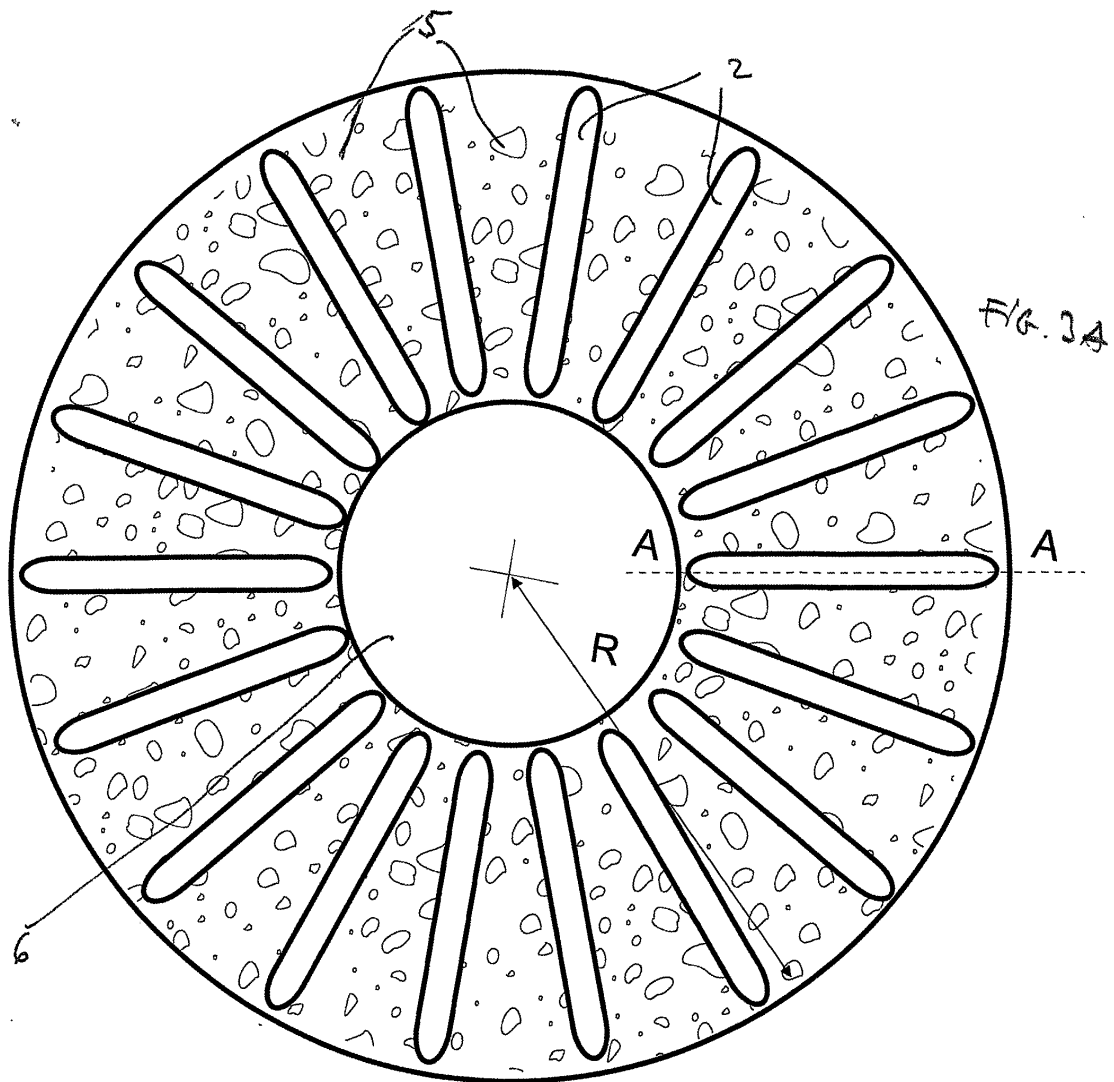


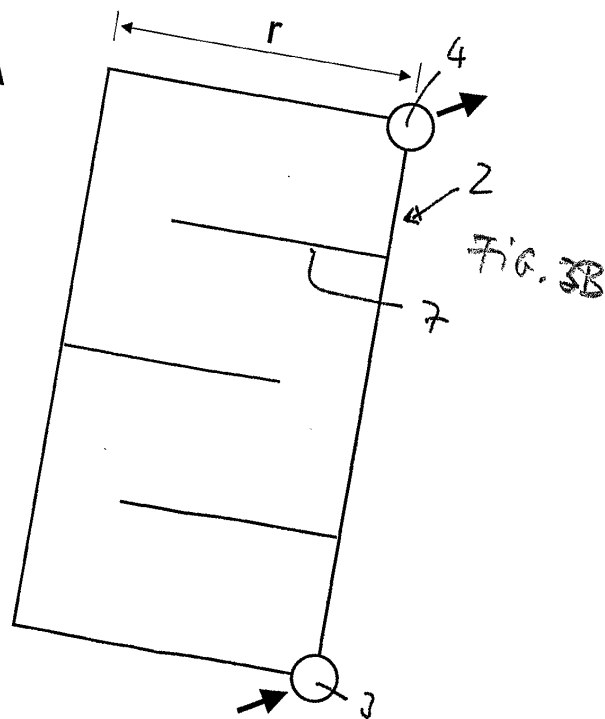
FIG. 2B







Schnitt A - A



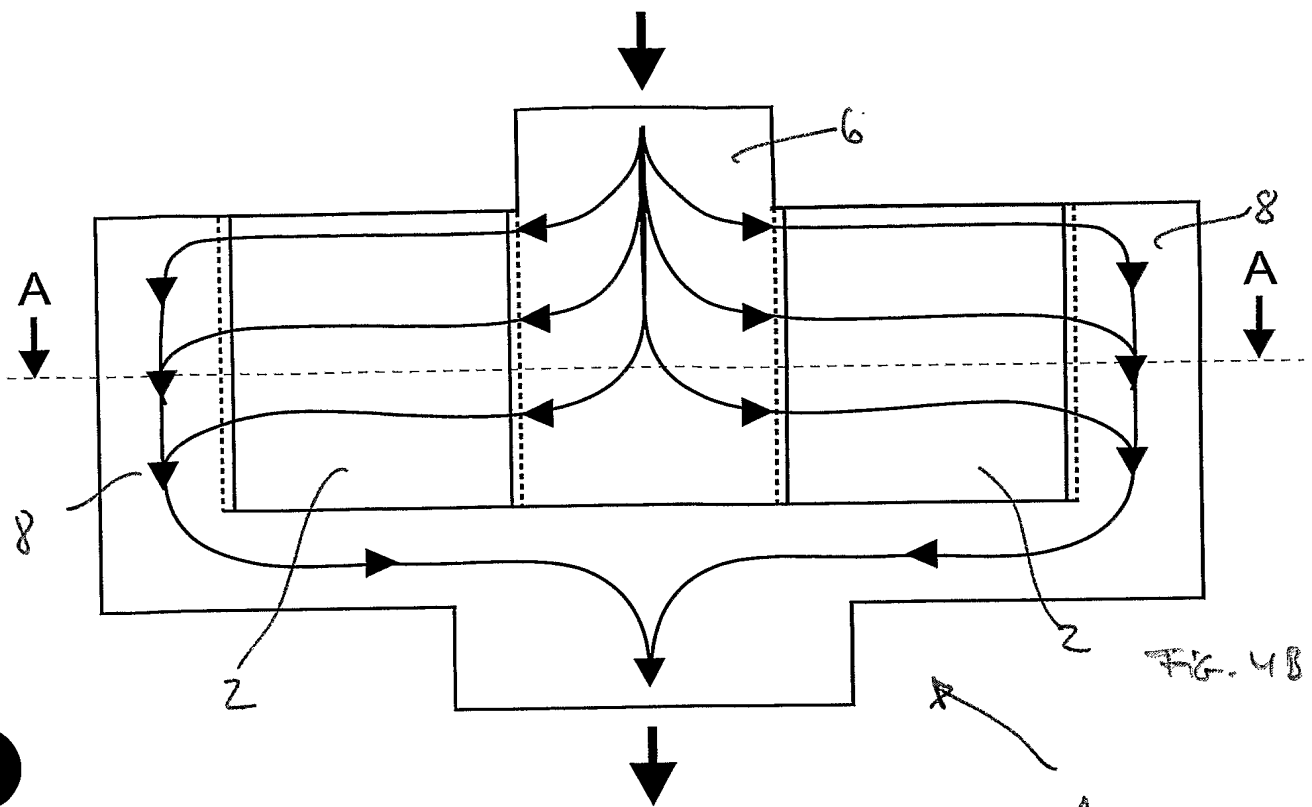


FIG. 4B

Schnitt A - A

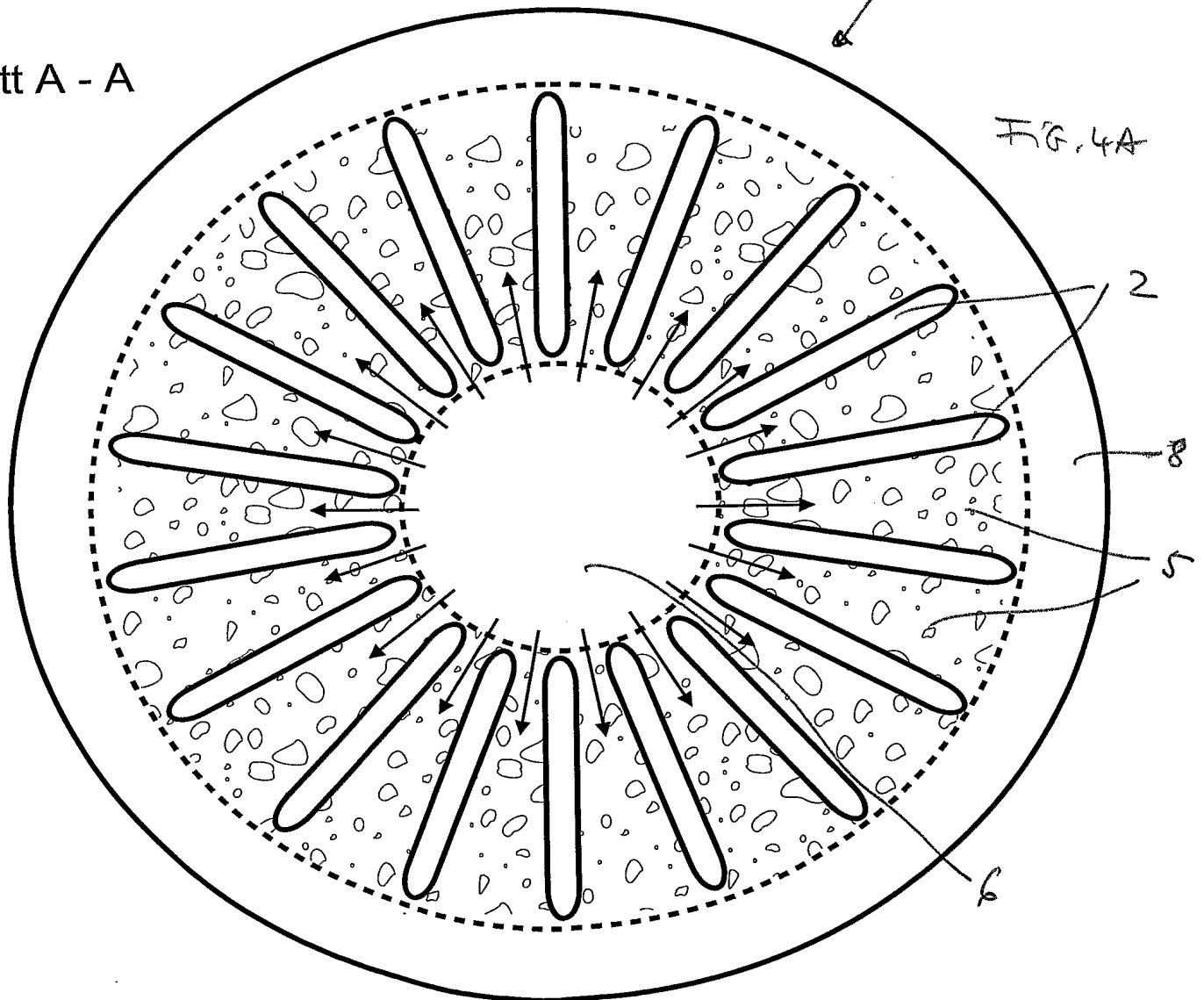


FIG. 4A

FIG. 4C

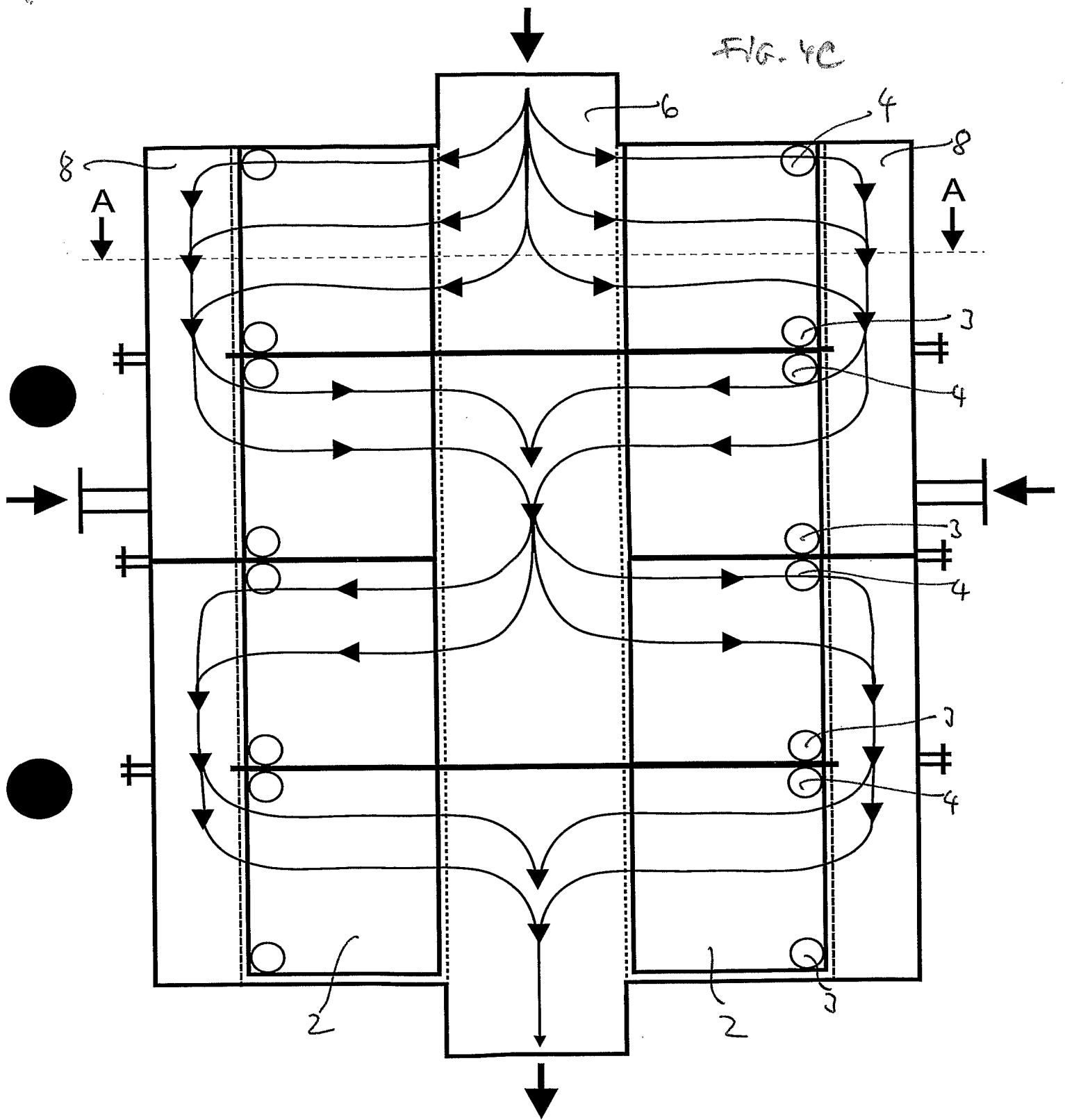


FIG. 5

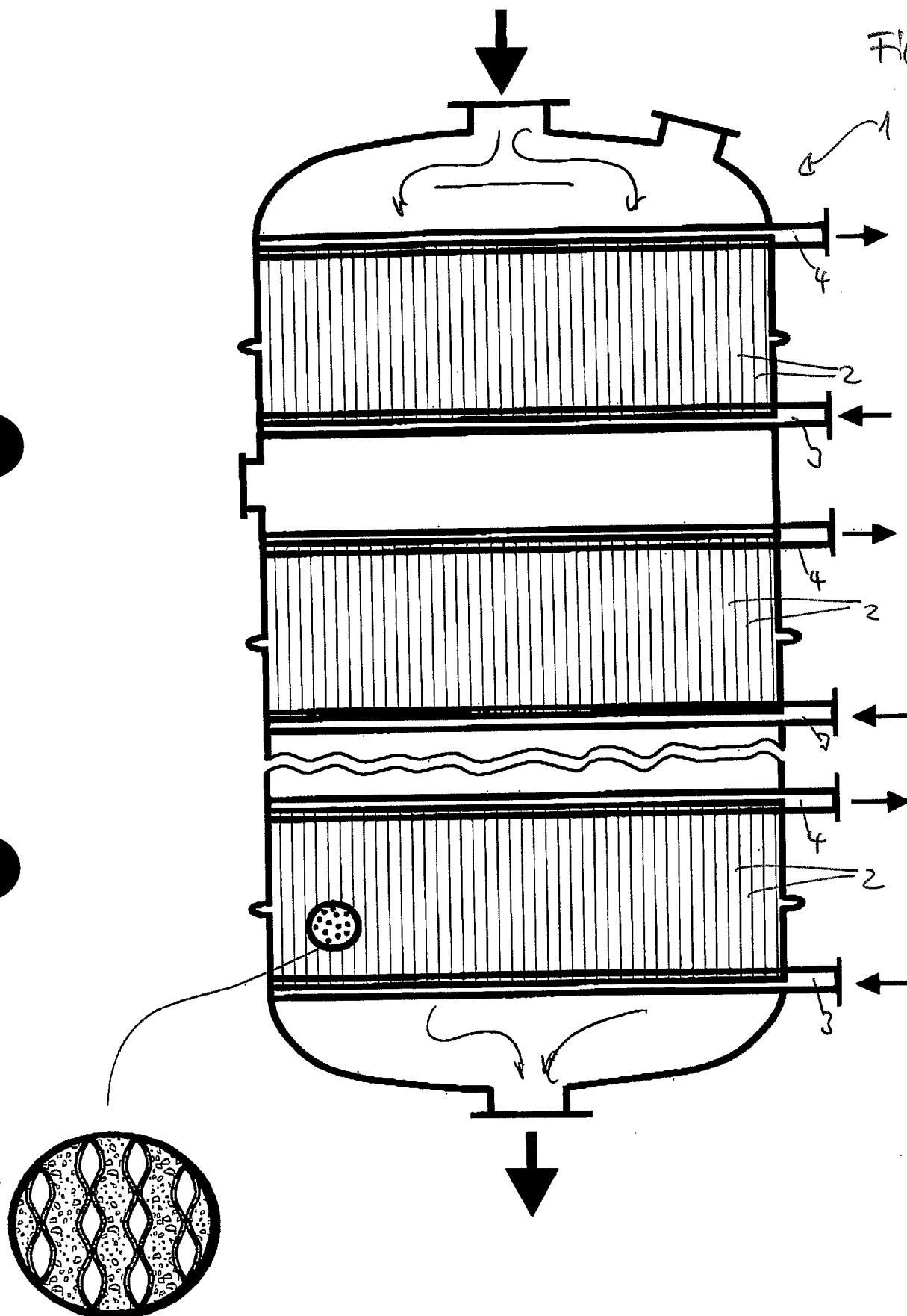


FIG-6

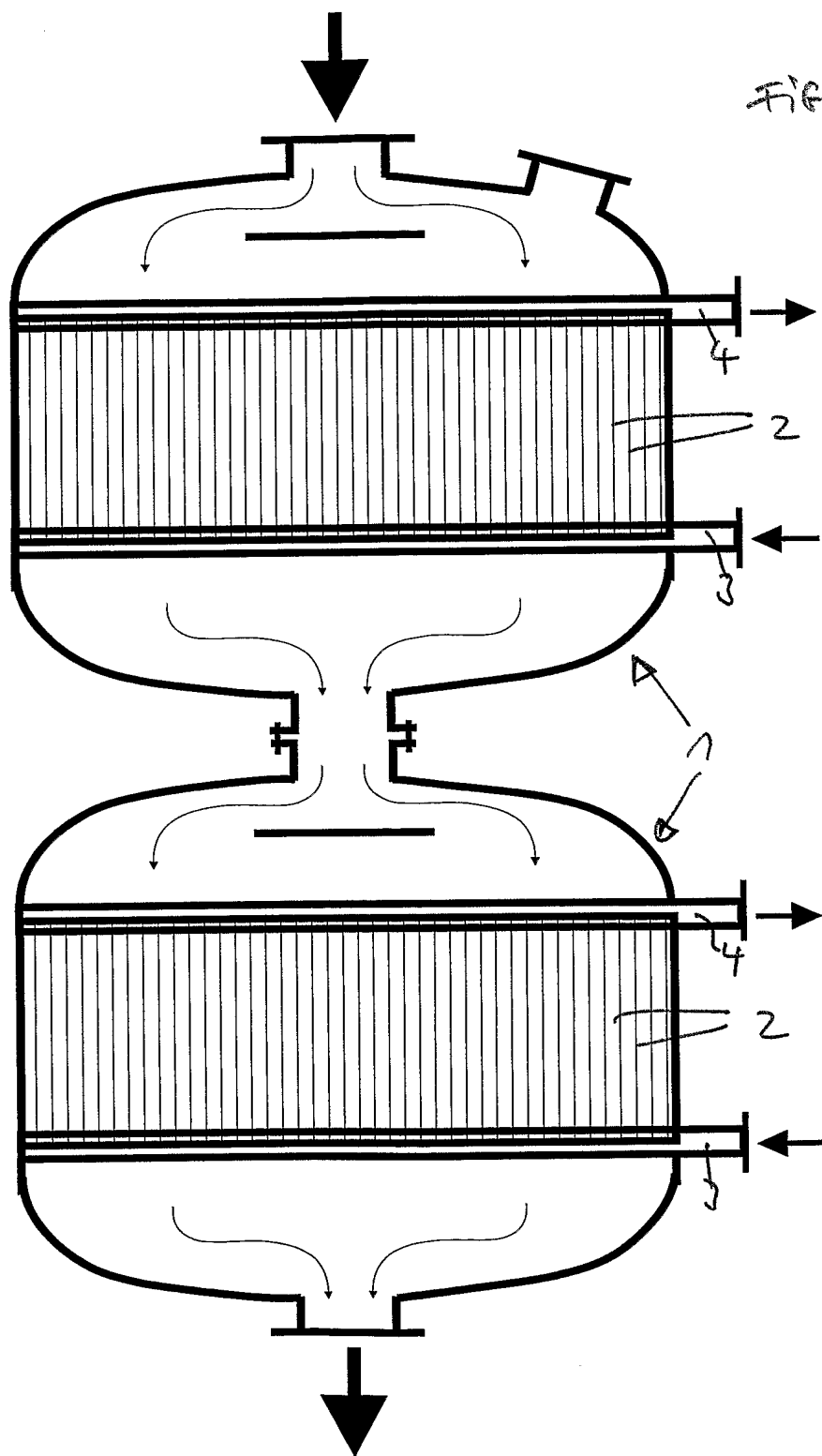




FIG. 7A

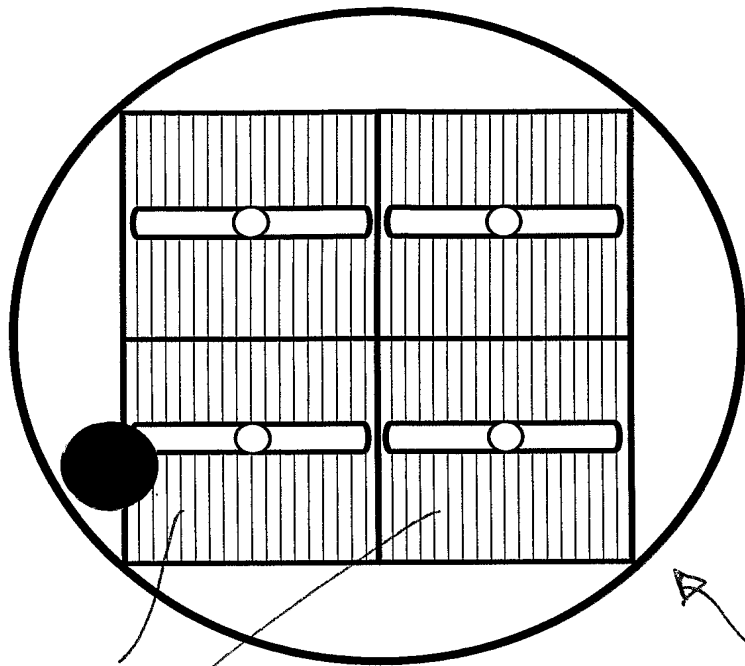


FIG. 7B

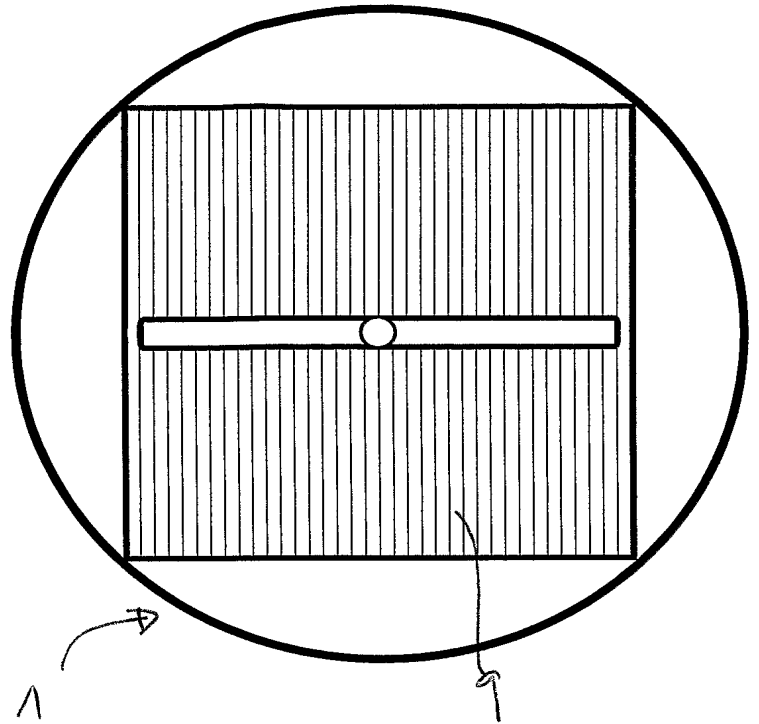


FIG. 7C

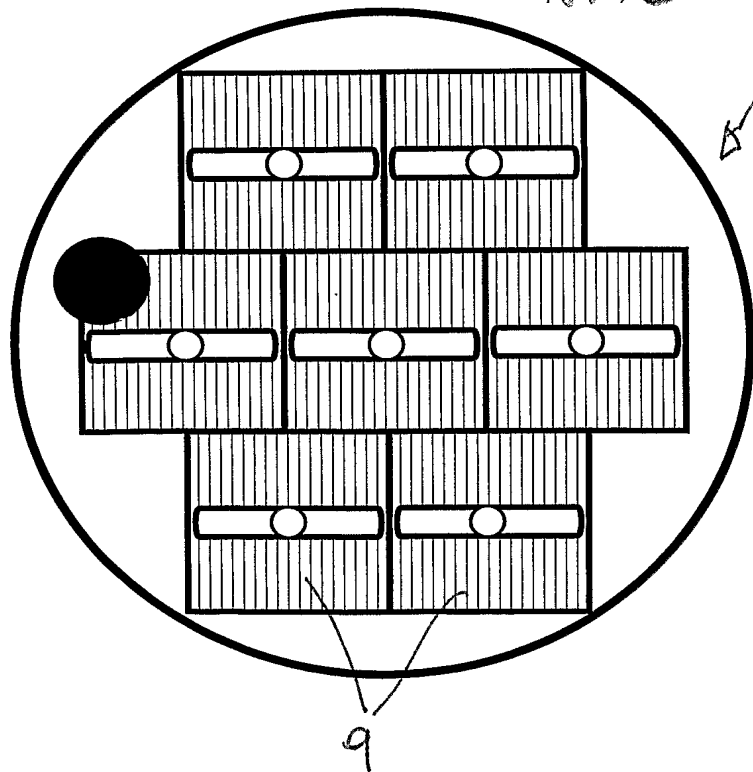


FIG. 8

